

Westlaw.

10/533314  
JC17 Rec'd PCT/PTO 29 APR 2005

(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

198628

Paper filler prodn. - by treating aluminosilicate raw material with alkali and then acid

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG )

Number of Countries: 001

Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

**JP 61097499** A 19860515 JP 84210469 A 19841009 198628 B

Priority Applications (No Type Date): JP 84210469 A 19841009

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

**JP 61097499** A 4

Abstract (Basic): **JP 61097499** A

Filler for paper is produced by treating raw material composed of aluminosilicate of general formula

$M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (I)

(pref. a natural zeolite, clinoptilolite) with alkali, and then with acid, to convert the aluminosilicate to a mixt. composed of silica and aluminosilicate of general formula

$M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot x'SiO_2 \cdot y'H_2O$  (II)

(where M is Na, K and Ca; n is valency of M; x is 1 to 10; y is 0 to 20; x' is 0.5 to 7; and y' is 0 to 20).

Specifically, as the raw material, amorphous, crystalline, natural or synthetic aluminosilicate having compsn. (I) is used. The raw material is finely ground and treated with alkali, in 5 to 25 wt.% slurry at 35 to 100 deg.C for 4 to 20 hrs. Quantity of alkali is 0.2 to 1 equiv. based on SiO<sub>2</sub> in the raw material. To the mixt., mineral acid is added to reduce the pH to 11.5 to 10.5 and treated at 70 to 90 deg.C for about 10 mins. Finally, the mixt. is acidified to pH 7 to 4.5 to complete gelation of silica to obtain the filler slurry.

USE/ADVANTAGE - The process gives filler for paper (esp. for newsprint paper). The filler combines sufficient oil-absorptivity with pitch-controlling property. (4pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: PAPER; FILL; PRODUCE; TREAT; ALUMINOSILICATE; RAW; MATERIAL; ALKALI; ACID

Derwent Class: F09; L02

International Patent Class (Additional): C01B-033/28; C09C-001/40; D21H-003/78

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): F05-A06D; L02-D13

END OF DOCUMENT

© 2005 Thomson/West. No Claim to Orig. U.S. Govt. Works.

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭61-97499

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑰ 公開 昭和61年(1986)5月15日  
 D 21 H 3/78 7199-4L  
 // C 01 B 33/28 Z-7918-4G  
 C 09 C 1/40 7102-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑱ 発明の名称 紙用充填剤の製造方法

⑲ 特 願 昭59-210469

⑳ 出 願 昭59(1964)10月9日

㉑ 発 明 者 宮 沢 彬 横浜市神奈川区栗田谷62  
 ㉒ 発 明 者 藤 田 勝 俊 横浜市神奈川区三枝町543  
 ㉓ 発 明 者 大 井 良 典 横浜市南区永田山王台17-25  
 ㉔ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

紙用充填剤の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 一般式  $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 

(但し、MはNa、K、Caから選ばれ、nは1～10、xは0～20である) からなる原料アルミノ硫酸塩をアルカリ処理し、次いで酸処理することにより、一般式  $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (但し、Mは対応するNa、K、Caであり、xは0.5～7、yは0～20である) からなるアルミノ硫酸塩とシリカの混合物に酸化せしめることを特徴とする紙用充填剤の製造方法。

2. 原料アルミノ硫酸塩はクリノプロライト

鉱である特許請求の範囲(1)の製造方法。

3. アルカリ処理は原料アルミノ硫酸塩中のシリカに対し、モル比で  $Na_2O/SiO_2 = 0.2 \sim 1$  を用い、固型分濃度5～25重量%において温

度35～100℃で4～20時間実施する請求の範囲(1)の製造方法。

4. 酸処理は固型分濃度15～20重量%において温度30～100℃で硫酸を添加してpH11.5～10.5にして5～20分保持し、次いで硫酸を添加してpH7～4.5にせしめる請求の範囲(1)の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は紙用充填剤の製造方法、特に新聞紙用であって吸油性と共に紙中の樹脂成分の制御、所望ビッチコントロールの良好な性質をも兼ね備えている紙用充填剤の製造方法に係るものである。

(技術的背景)

印刷用の紙、特に新聞紙は近年読み易さの観点から活字を大きくする傾向にある。この為頁当りの紙面に入る記事数が減少し、頁数を増やさねばならず、それだけ重畳も増える結果となる。これに対処する手段として出来るだけコス

特開昭61-97493(2)

トを叩いて紙を薄くして軽量化を計ることが考えられている。しかし、紙を叩くした場合、印刷インクのにじみや紙の裏への字に写りが生じることを強力避けおぼならず、特にインクについては漏洩輸転機による印刷に對し、確やかな吸油性を示すことにより、にじみが防止されて紙の裏への字の写りを防止し得る。

このような目的を達成するため、紙中に充填剤を充填することが提案されているが、これは抄紙段階で通常行なうが、抄紙工程はかなりの酸欠雰囲気であり、しかもかなり長時間が費やされる。

#### (従来技術)

従来、紙中に充填される充填剤としては、白土、カオリン、ろう石、タルク、炭酸カルシウム等が提案され、又、一種は実用に使われている。

#### (発明の解決しようとする問題点)

しかしながら、これら充填剤の殆どのものはビッチコントロール能がなく、しかも吸油性が

不十分であったり、或は抄紙時の酸欠雰囲気に必ずしも耐え難い欠点を有していた。

尚、タルクについてはビッチコントロール能を有しているものの吸油性については殆ど期待し得なかった。

#### (問題を解決するための手段)

本発明はこれら従来技術が有する欠点を排除し、十分な吸油性を有し、又、抄紙時における酸欠雰囲気にも十分耐え、更にパルプ中に存する樹脂成分(ビッチ)が固塊状になり、抄紙部英を阻害するのを防ぎ、これを均一に分散せしめて積極的にパルプの融結剤として作用せしめる所謂ビッチコントロール剤として有効に作用せしめ得る充填剤として、ゼオライトとシリカを組み合わせることを見出したが、更に検討を進めた処、特定組成のゼオライトを出発原料に選び、これをアルカリ及び酸処理することにより一層に高い吸油性と、良好なビッチコントロール作用を有する充填剤が得られることを見出した。

3

かくして本発明は一般式  $M_x/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (但し、M は Na, K, Ca から選ばれ、x は 1 ~ 10、y は 0 ~ 20 である) からなる原料アルミノ硅酸塩をアルカリ処理し、次いで酸処理することにより、一般式  $M_x/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (但し、M は対応する Na, K, Ca であり、x は 0.5 ~ 2、y は 0 ~ 20 である) からなるアルミノ硅酸塩とシリカの混合物に転化せしめることを特徴とする紙用充填剤の製造方法を提供するにある。

本発明において原料アルミノ硅酸塩は前記一般式のものである必要がある。かかる一般式を造粒する場合には好ましい吸油性とビッチコントロール作用とを有する充填剤が得られず不適当である。

原料アルミノ硅酸塩は先ずアルカリ処理が行なわれるが、それに先き立ち原料を粉砕する。この粉砕は、最終的に充填剤となる平均粒徑をほぼ決定する為、あまり大きすぎても小さすぎても吸油性やビッチコントロール性に悪影響を

4

与えるので好ましくなく、一般に 1 ~ 5 μm 程度に粉砕するのが適当である。粉砕された原料は次いでアルカリ処理し、原料中に含まれるシリカ分の一部を溶出せしめる。このとき用いられるアルカリの量は、シリカに対して  $Na_2O/SiO_2$  換算でモル比にして 0.2 ~ ) 程度を採用するのが適当である。

用いるアルカリの量が前記範囲に満たない場合にはシリカの溶出速度が遅いと共に溶出が不十分となり、逆に前記範囲を超える場合にはビッチコントロール作用が低下する虞れがあるので何れも好ましくない。

アルカリ処理に際し、固型分濃度があまり高すぎると不均一な反応が生じたり、一部固着が生じ、逆にあまり低すぎると反応性が悪いのみならず、不必要に熱を消費するのみとなる。この為、固型分濃度は 5 ~ 25 重量%、好ましくは 10 ~ 20 重量% を採用するのが適当である。そして常圧において 35 ~ 100 °C の温度で 4 ~ 20 時間かけて実施される。又この際所望により攪拌す

5

-686-

6

## 特開昭61-97499(3)

ることが出来る。アルカリとしては通常苛性アルカリが用いられる。

かかる処理においては原料であるアルミノ硅酸塩が例えばヒドロキソングライトに代表されるような架状形原料である場合には、原料中のシリカ分を一部溶解するとともに、原料を例えばゼオライトのように結晶質としての骨格を形成せしめ、又、原料である原料アルミノ硅酸塩がゼオライトに代表される結晶質物質の場合には、結晶体の骨格をほぼ保持したまま原料中のシリカの一部を溶解せしめる。

かくして処理されたアルミノ硅酸塩は、これを固液分離せしめることなく、次の熟処理に供される。熟処理は次のように2段階に分けて実施される。先ず第一段階に關し、固液分離度を15～20重量%にする。固液分離度は出来るだけ高い方がよいが、あまり高くすると溶解しているシリカ分が急激に又部分的にゲル化をし、塊状物が生成する虞れがある。

そして酸を添加して液のpHが11.5～10.5程

度にしめめる。このときの液温は70～80℃程度とし、15分前後保持せしめる。かかる操作は、溶解したシリカ分をゲル化させる際、こうすることにより紙用充填剤として好ましい吸水性を示す地の当比度が0.2～0.4にせしめることが出来る。

次いで酸を添加してpH7～4.5にせしめることにより、や分シリカ分をゲル化せしめる。このときの液温及び時間はそれ程厳密なものではない。

本発明に用いられる酸は、硫酸、硝酸、炭酸であるが、硫酸を用いるとシリカ分をゲル化させ易いので特に好ましい。

かくして得られた固液分、即ちゼオライトに代表される骨格を有する結晶化されたアルミノ硅酸塩とシリカの混合物は次いで脱水、水洗されて製品とされる。

結晶化されたアルミノ硅酸塩とシリカの混合物の割合は、前者が10～80重量%、後者が80～100重量%程度迄本方法において調整可能である

7

が、紙用充填剤としては比平にして1:1程度が最も吸水性が良好であるとともにビッチコントロール作用も良好となる。

又、本発明に用いられる出発原料としてのアルミノ硅酸塩は、赤土質、結晶質、天然、合成を問わず使用し得るが、特にクリノプチロライト鉱と云われる $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$ を用いる場合、好結果を期待し得る。

次に本発明を実施例により説明する。

北海道仁木産クリノプチロライト鉱( $Na_2 \cdot K_2 \cdot Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$ )を平均粒径5μに粉砕し、 $SiO_2$ に対する $Na_2O$ のモル比 $Na_2O/SiO_2 = 0.69$ となるように苛性ソーダを加え、固液分離度が25重量%となるように水を加えた。これを温度80℃に8時間保持せしめシリカ分の一部を溶出せしめた。次いでこれらを固液分離度が15重量%となるように調整し、液のpHが11.5となるように酸を添加し、更にクリノプチロライト鉱100gに対して芒硝30gを添加し、

8

約10分間保持せしめた。このときの液温は80℃であった。

次いでpHが4.5になるように更に酸を添加し、約5分間ゆるく攪拌後プナー抄斗を用いて生成した固液分を脱水し、水洗した。

得られた固液分は $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 \sim 5 SiO_2 \cdot 5H_2O$ の組成を有する平均粒径5μのゼオライト35.2重量%と、平均粒径15μ、当比度0.2を有する無定形シリカ36.3重量%及び残りは平均粒径5μの無定形ガラス質均質からなる充填剤を得た。

絶乾換算濃度2.5重量%の新開紙用パルプ2000gを内容量2Lの溶解機に入れ、これに前記充填剤を絶乾パルプに対し2重量%添加し、1400r.p.m.で2分間攪拌した。次いで濃度10%換算で11.58g/Lの硫酸アルミニウム水溶液を43g添加し、1400r.p.m.で2分間攪拌後更に水道水を加えて絶乾換算パルプ濃度で0.8重量%迄希釈して抄紙原料とした。JIS P0209に準拠した手抄紙試験装置を用いて上記抄紙原料を

9

—687—

10

特開昭61-97499(4)

分取し、以下の手順に従い抄紙を行なった。

湿紙を金網上に形成後、吸取紙2枚を湿紙上に重ね、その上にコーテロールを前後に3回転がした。次いで湿紙、吸取紙、コーテプレートを経金網から外し、吸取紙に付着した湿紙を予めプレス基板上に置かれた乾燥プレート及びその上に置かれた吸取紙の上に湿紙が上になるように移した後、その上に乾燥プレートを重ねた。

次に第1プレスで0.5kg/cm<sup>2</sup>で5分間脱水後、第2プレスで湿った吸取紙をつけた乾燥プレートから剥し、別の乾燥吸取紙を湿紙上に重ねて0.5kg/cm<sup>2</sup>で2分間脱水した。プレス後湿紙のついている乾燥プレートを取り出し、湿紙を外側にして2枚のプレートを重ねたものを乾燥リングの間に挟んで積み重ね、締め締めした後、送風乾燥機で常温で乾燥して紙を取り出した。

得られた手抄き紙（点径16cm円形、200cm<sup>2</sup>）は絶対質量で0.92g（48cm<sup>2</sup>/g）であった。この紙を用いて以下の方法により印刷後不透明度の測定を行なった。尚、印刷後不透明度とは、紙

の片面の反射率（ $R_1$ ）をヘンター反射率計で測定し、一方、紙の反対側の面を全面黒色印刷後、印刷されていない面の反射率（ $R_2$ ）を測定して次式により求めた。

$$\text{印刷後不透明度} = R_2 / R_1 \times 100 (\%)$$

上記手抄きで得られた紙をカレンダーロールにかけて平滑化し、印刷適性試験機（野製作所物製E1テスト）を用いて紙の片面を全面黒色印刷（印刷後の反射率12%）後、印刷後不透明度を求めた。

抄紙の際に金網に接触していた面（以下ワイヤー面と呼び、その反対面をフェルト面と呼ぶ）に印刷した場合の印刷後不透明度は87.1%、紙のフェルト面に印刷した場合のそれは87.0%であった。

本発明による充填剤を充填した紙は、充填剤を用いずに同様に製造した紙に比べ、約5%強の印刷後不透明度の向上が見られた。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一

11

12